


## DELIVERY COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING FUNCTIONAL MEMBRANE

Patent Number: JP2001279134  
Publication date: 2001-10-10  
Inventor(s): KANBE SADA0  
Applicant(s): SEIKO EPSON CORP  
Requested Patent:  JP2001279134  
Application Number: JP20000098145 20000331  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D7/00; H05B33/10; H05B33/14  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a uniform and homogeneous membrane using an ink jet delivery apparatus by suppressing clogging in a nozzle and preventing phase separation of solid components in an ink when dried in a preparing method of a functional membrane, such as a liquid crystal panel, or the like.  
**SOLUTION:** A composition, obtained by adding a halogen element-substituted benzene derivative having a boiling point of 150 deg.C or higher to a delivery composition comprising a functional material, such as an organic electroluminescence material, a precursor of a silica glass, or the like, and the like, is delivered from a nozzle 1 onto a substrate 5 using an ink jet printing apparatus. Further, the delivered composition is treated at a temperature higher than the delivery temperature to form a functional membrane. In the figure, 4 is a mosaically divided ITO (indium oxide transparent electrode pattern) and 3 is a bank part surrounding the transparent electrode part.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-279134  
(P2001-279134A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 7/00		C 0 9 D 7/00	Z 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	4 J 0 3 8
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-98145(P2000-98145)  
(22)出願日 平成12年3月31日(2000.3.31)

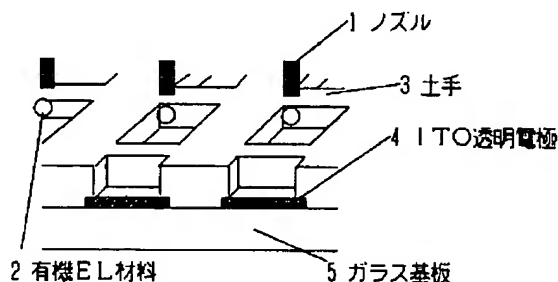
(71)出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72)発明者 神戸 貞男  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
(74)代理人 100095728  
弁理士 上柳 雅登 (外1名)  
Fターム(参考) 3K007 AB18 CA01 DA02 EB00  
4J038 CK021 DL021 DL171 DN011  
JA04 JA13 KA06 NA17 NA24  
PA18 PB09 PB11 PC03 PC08

(54)【発明の名称】 吐出組成物及び機能膜作製法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】液晶パネルなど機能膜の製作に関し、インクジェット吐出装置を用いる機能膜の作製法において、ノズルの目詰まりをおこしにくく、乾燥時インクに固形成分が相分離することを防止し、均一、均質な膜を得る。

【解決手段】有機エレクトロルミネセンス材料、シリカガラスの前駆体等の機能材料等を含む吐出組成物にハロゲン元素を置換基とする沸点が150℃以上のベンゼン誘導体を添加した組成物を、インクジェットプリンティング装置を用いノズル1から基板5に吐出する。更に該吐出組成物を吐出温度より高温で処理することにより機能膜を作成する。なお、4はモザイク状に区切られたITO(インジウムオキサイド透明電極パターン、3は透明電極部分を囲む土地部である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】吐出装置を用い基板上に吐出される吐出組成物であって、ハロゲン元素を置換基とするベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒と機能材料よりなることを特徴とする吐出組成物。

【請求項2】前記ベンゼン誘導体の沸点が150℃以上であることを特徴とする請求項1記載の吐出組成物。

【請求項3】少なくともドデシルベンゼンを含有することを特徴とする請求項1記載の吐出組成物。

【請求項4】前記機能材料が有機エレクトロルミネッセンス材料であることを特徴とする請求項1記載の吐出組成物。

【請求項5】前記機能材料がシリカガラスの前駆体であることを特徴とする請求項1記載の吐出組成物。

【請求項6】前記機能材料がカラーフィルター用材料であることを特徴とする請求項1記載の吐出組成物。

【請求項7】請求項1乃至6のいずれかに記載の吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出して供給した後、基板を吐出時温度より高温に処理することを特徴とする機能膜作製法。

【請求項8】前記基板を吐出時温度より高温に処理する際に、加圧しながら加熱することを特徴とする請求項7記載の機能膜作製法。

【請求項9】高温処理後そのまま直ちに減圧にし、溶媒を除去することを特徴とする請求項7又は8記載の機能膜作製法。

【請求項10】前記吐出装置がインクジェットプリンティング装置であることを特徴とする請求項7記載の機能膜作製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吐出装置を用いて機能性材料の膜形成、特に膜パターンの形成に用いられる吐出組成物、並びにかかる機能膜の作製法に関し、更に詳しくは安定して吐出できる吐出組成物、並びに均一、均質な膜の出来る機能膜の作製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、機能材料のパターン化はフォトリソグラフィ法により行われていた。この方法はコスト的に高い、工程が複雑という欠点があるため、最近、簡便で安く出来る、吐出装置による機能材料のパターン化が検討されている。特にインクジェットプリンティング装置を用いた方法が検討されている。例えば、インクジェットプリンティング装置を用いた微細パターンニングの例として液晶表示体用のカラーフィルター製造の例があげられる。これは赤、緑、青の三色のインクを打ち出すノズルを有するプリンティング装置により、赤、緑、青の染料インク等を適宜打ち分け、カラーフィルターとするものである。この製造方法に用いられるインクは、通常水溶性のインクか、極性のあるインクである。このよ

うな水溶性のインクは、乾燥によるノズルのつまりを防ぐためにグリセリン等の溶媒を添加している例が多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のこのようなインクジェットプリンティング法によるパターンの形成法は、無製版、省資源、省力化等非常に優れた特徴がある反面、材料的に制限を受ける欠点があった。例えば、メタノール、水等の溶媒を使用すると、非極性、あるいは極性の弱い機能材料、あるいは高分子の機能材料には溶解しないものがある。さらに水や、アルコール類と反応したり、アルコール類により分解する機能材料は使用できない等の欠点がある。また、キシレン等に機能材料を溶解する方法も考えられたが、乾燥しやすく、ノズルの目詰まりを起こしやすい欠点がある。またキシレン等の溶媒を用いると吐出時、吐出物から気化熱を奪い吐出物の温度を下げ内容物の析出、分離等を起こす欠点があった。更に、このような簡単には使用できない、溶解度の小さな材料を無理して用い、インクの濃度を濃くした場合、析出、目詰まり等をおこす。目詰まりを阻止しようとして、濃度を薄くした場合、機能材料の特性を出すためには多数回吐出する必要があり、工程数を増やす必要がある等の欠点があった。また機能材料を溶かす溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶解度が大きくできる溶媒を使用した場合、沸点が低いと、吐出時溶媒の揮散により吐出組成物から気化熱を奪い、吐出組成物の温度を下げ機能材料の析出を促進することがある。その上、機能材料が多成分系の場合、相分離を起こし、不均一となり機能膜の本来の役目を果たさなくなる欠点があった。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、その第一の課題は、従来の機能材料のパターン化の方法であるフォトリソグラフィ法に代わるインクジェットプリンティング法等の吐出法で機能膜を作製する際に、機能材料として、非極性、あるいは極性の弱い材料や、反応性の材料を使用できる組成物を提供することである。第二の課題は、上記機能膜の作製の際に、吐出時の目詰まりを防ぎ、機能材料溶液の安定な吐出を達成する組成物を提供することである。第三の課題は、吐出中の内容物の析出、相分離を防ぐ吐出組成物を提供し、均一、均質な機能膜の作製法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、以下で述べることによりなされた。

【0005】本発明の吐出組成物は、吐出装置を用い基板上に吐出される吐出組成物であって、ハロゲン元素を置換基とするベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒と機能材料からなることを特徴とする。前記ハロゲン元素を置換基とするベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒としては、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジブromベンゼン等の単一溶

媒、あるいはこれらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。あるいはこれら単一溶媒、または混合溶媒に適宜、ドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、クメン、シメン等を加えても良い。このような非極性の単一溶媒、あるいは混合溶媒を用いることにより非極性、あるいは極性の弱い機能材料を溶解した吐出組成物が可能となり、溶媒の揮発、散逸が防げ目詰まりを防ぐことが出来る。上記吐出組成物を構成する機能材料としては、第一に有機エレクトロルミネッセンス（以下有機ELと記す）材料を挙げることができる。かかる有機EL材料としては、例えばポリフェニレンビニレン系（ポリパラフェニレンビニレン系誘導体）、ポリフェニレン系誘導体、ポリフルオレン系誘導体からなるEL材料、その他、ベンゼン誘導体に可溶な低分子系有機EL材料、高分子系有機EL材料等も用いることもできる。また極性はあっても前記溶媒の溶解するものであれば、ポリビニルカルバゾール等の材料を用いることができる。有機EL材料の具体例としては、ルブレン、ペリレン、9, 10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。また、有機EL表示のにおける周辺材料である電子輸送性、ホール輸送性材料を機能材料に適用することができる。

【0006】機能材料としては、この他に半導体等に多用される層間絶縁膜のシリコンガラスの前駆物質であるか、シリカガラス形成材料を挙げることができる。かかる前駆物質として、ポリシラザン（例えば東燃製）、有機SOG材料等が挙げられる。また機能材料として有機金属化合物を用いても良い。

【0007】更に、吐出組成物を形成する機能材料として、カラーフィルター用材料が挙げられる。具体的には、スミカレッドB（商品名、住友化学製染料）、カヤロンファストイエローGL（商品名、日本化薬製染料）、ダイアセリンファストブリリアンブルーB（商品名、三菱化成製染料）等の昇華染料等を用いることができる。

【0008】以上の他、前記溶媒に溶解するものであれば、どのような機能材料でも吐出組成には、使用可能である。前記吐出装置としてはインクジェットプリンティング装置、ディスペンサーなどを用いることができるが、インクジェットプリンティング装置がパターン形成可能であり、その微細さ、正確さの点でより好適である。本発明の吐出組成物において、ベンゼン誘導体の沸点が150℃以上であることが好ましい。このような溶媒の具体例としては、O-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、O-クロロトルエン、p-クロロトルエン、1-クロロナフタレン、プロモベンゼン、O-ジプロモベンゼン、1-ジプロモナフタレン等が挙げられる。これらの溶媒を用

いることにより、溶媒の揮散が防げ尚好適である。これらの溶媒は芳香族化合物に対する溶解度が大きく好適である。また、前記吐出組成物はドデシルベンゼンを含むことが好ましい。ドデシルベンゼンとしてはn-ドデシルベンゼン単一でも良く、また異性体の混合物を用いることもできる。

【0009】この溶媒は沸点300℃以上、粘度6 s t p以上（20℃）の特性を有し、この溶媒単一でももちろん良いが、他の溶媒に加えることにより、溶媒の揮散を効果的に防ぎ、好適である。また上記溶媒のうちドデシルベンゼン以外は粘度が比較的小さいため、この溶媒を加えることにより粘度も調整できるため非常に好適である。本発明によれば、上述したような吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出により供給した後、基板を吐出時温度より高温で処理して膜化する機能膜形成法が提供される。吐出温度は室温であり、吐出後基板を加熱することが好ましい。このような処理をすることにより、吐出時溶媒の揮散、温度の低下により析出した内容物が再溶解され、均一、均質な機能膜を得ることができる。上述の機能膜の作製法において、吐出組成物を吐出装置により基板上に供給後、基板を吐出時温度より高温に処理する際に、加圧しながら加熱することが好ましい。このように処理することにより、加熱時の溶媒の揮散を遅らすことができ、内容物の再溶解が更に促進される。その結果均一、均質な機能膜を得ることができる。また、上述の機能膜の作製法において、前記基板を高温処理後直ちに減圧にし、溶媒を除去することが好ましい。このように処理することにより、溶媒の濃縮時の内容物の相分離を防ぐことができる。かかる機能膜の作製法においては、前述したように吐出装置としてインクジェットプリンティング装置を用いることが好ましい。インクジェットプリンティング装置を用いることにより微細な（パターンで）機能膜が簡便、かつ低コストで製造することができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のより具体的な実施の形態を、実施例に沿って詳細に説明する。

【0011】（実施例1）ITO（インジウムチンオキサイド）透明電極付きガラス基板の電極が設けられた面側に、ポリビニルカルバゾールのテトラヒドロフラン溶液を塗布し、スピンコート法により0.1マイクロメートルのポリビニルカルバゾール膜を形成した。この膜上に、インクジェットプリンティング装置を用い、ポリヘキシルオキシフェニレンビニレンのO-ジクロロベンゼン/ドデシルベンゼンの0.1重量パーセント混合溶液（O-ジクロロベンゼン/ドデシルベンゼン=1/1、体積比）を所定の形状に吐出した。更にこの上にアルミニウムを蒸着した。

【0012】ITOとアルミニウムよりリード線を引き出し、ITOを陽極、アルミニウムを陰極として10ボ

ルトの電圧を印加したところ、所定の形状で橙色に発光した。

【0013】これに対し、キシレンのみを溶媒とした溶液を吐出した場合、乾燥が速く、目詰まりをおこし、すぐに使えなくなってしまう。即ち、本方法によれば目詰まりをおこすことはなくなった。

【0014】(実施例2) ブロロベンゼンとシクロヘキシルベンゼンの混合溶液(ブロモベンゼン/シクロヘキシルベンゼン=1/2、体積比)にポリシラザンの20重量パーセントのキシレン溶液(東燃製)を混合溶媒に対して20体積パーセントになるように調製した。このようにして得られたポリシラザン溶液をインクジェットプリンティング装置により、プラスチック製液晶パネル面に全面濡れるように吐出し、乾燥した。反対側も同じ処理をし、両面ポリシラザン膜とした。このパネルを85℃、90パーセントの恒温恒湿槽にいれ20分間放置し、シリカガラス膜とした。このパネルを取り出し乾燥したのち、2枚の偏光板が直交するように両側から張り合わせた。この方法により、ポリシラザンの使用量がスピンコート法に比べ極めて少量で、ほぼロスなしでシリカガラス膜を形成することができた。また、かかるシリカガラス膜を用いて得た液晶パネルのガス透過率が改善され液晶パネルの寿命も改善された。

【0015】(実施例3) 1, 2, 4-トリクロロベン

#### 吐出組成物

溶媒	ドデシルベンゼン/ジクロロベンゼン(1/1、体積比)
赤	ポリフルオレン/ペリレン染料(98/2、重量比)
緑	ポリフルオレン/クマリン染料(98.5/1.5、重量比)
青	ポリフルオレン

吐出により得られた基板を100℃で加熱し、溶媒を除去してからこの基板上に適当な金属マスクをアルミニウムを2000オングストローム蒸着した(不図示)。

【0017】ITOとアルミニウムよりリード線を引き出し、ITOを陽極、アルミニウムを陰極として15ボルトの電圧を印加したところ、所定の形状で赤、緑、青色に発光した。

【0018】これに対し、キシレンのみを溶媒とした溶液(インキ)を吐出して土手内に供給する場合、乾燥が速く、目詰まりをおこし、すぐに使えなくなってしまう。本実施例では、本発明の方法に沿ってノズルの目詰まりをおこすことはなくなった。また吐出後基板を加熱し内容物を再溶解したため、内容物の分離が防げ、発光スペクトル等に何ら問題はない。キシレン等の低沸点溶媒を用いた場合、吐出直後から乾燥が始まり、気化熱の除去等により内容物の析出、相分離が起こり発光スペクトルの変化が起こり、望ましくなかった。尚、上記各ITO電極がTFT素子につながっておれば、現在流通している液晶ディスプレイと同様なディスプレイが有機EL材料により作製できることになる。

【0019】(実施例5) 実施例4と同様にして有機E

ゼンとテトラリンの混合溶液(1, 2, 4-クロロベンゼン/テトラリン=1/1、体積比)にポリシラザンの20重量パーセントキシレン溶液(東燃製)を混合溶媒に対して20体積パーセントになるように調製した。このようにして得られたポリシラザン溶液をインクジェットプリンティング装置により、半導体素子形成及びアルミ配線を施したシリコン基板上に吐出し、全面塗布した。塗布後、150℃で、20分乾燥し、しかる後、水蒸気雰囲気中350℃で2時間焼成した。これに対し、上記の溶液をスピンコートによりシリコン基板上に塗布した。その結果、インクジェット法による場合と、スピンコート法による場合とで、略同じ特性のシリカガラスによる平坦化膜が得られた。しかし、インクジェット法においては、スピンコートに比較して、溶液の使用量は2桁程度少なくなった。

【0016】(実施例4) 図1に示すように、モザイク状に区切られたITO(インジウムチンオキサイド)透明電極パターン4、および透明電極部分を囲む土手3付きガラス基板5の当該電極上に、赤、緑、青に発色する有機EL材料を溶解した下記に示す吐出組成物(溶液)を各色モザイク状に配列するように、インクジェットプリンティング装置(ノズル1)により打ち分けた。固形物の溶媒に対する割合はいずれも0.4%(重量/体積)である。

EL材料の吐出組成物(溶液)を吐出した基板を100℃で1分乾燥した後、直ちに減圧(2mmHg)で溶媒を除去した。このようにして得られた基板を用い、実施例4と同様な方法によりパネルを作製して有機EL材料を点灯したところ実施例4と同じような結果が得られた。

【0020】(実施例6) 実施例4と同様にして有機EL材料の吐出組成物(溶液)を吐出した基板をベルジャー内に設置し、チッソガスを封入し内圧を2気圧とし、100℃で乾燥、溶媒を除去した。このようにして得られた基板を用い、実施例4と同様な方法によりパネルを作製して有機EL材料を点灯したところ実施例4と同じような結果が得られた。

【0021】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の組成物及びこれを用いた吐出による機能膜作製法によれば、異なる機能を有する膜の配列(パターン)が簡単に得ることができる。また必要部分に必要な量の材料を使うため、スピンコート法等による方法よりも材料を少なく出来る。また、従来、吐出法によれば、吐出装置の目詰まりが起きやすく、頻繁に洗浄等を必要としたが、目詰まりもなくなり、安定的に膜の作製ができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例にかかる吐出組成物を用い機能性薄膜を作製する一工程を模式的に示す斜視図である。

【符号の説明】

1. ノズル
2. 有機EL材料
3. 土手
4. ITO透明電極
5. ガラス基板

【図1】

